



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575006 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201080047128. 3

(22) 申请日 2010. 08. 10

(30) 优先权数据

12/547, 910 2009. 08. 26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/044986 2010. 08. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/025652 EN 2011. 03. 03

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 伊利耶·戈罗迪舍

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08G 73/02 (2006. 01)

C08K 5/59 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5280067 A, 1994. 01. 18, 全文.

WO 00/00535 A1, 2000. 01. 06, 全文.

WO 2008/034814 A2, 2008. 03. 27, 全文.

审查员 张超

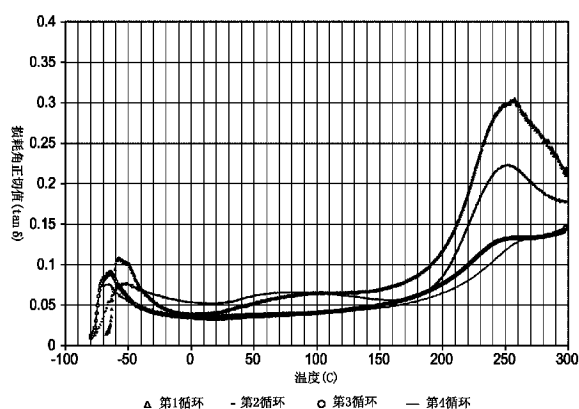
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

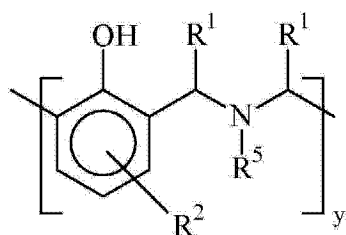
聚苯并噁嗪组合物

(57) 摘要

本发明描述了包含苯并噁嗪化合物和五氟锑酸催化剂的可固化组合物。所述可固化组合物可固化以制备可用于涂层、密封剂、粘合剂和许多其他应用的固化组合物。

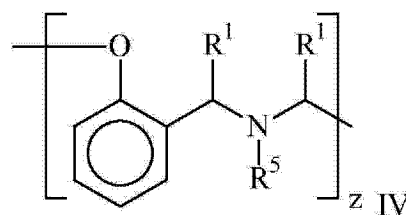


1. 一种可聚合组合物,其包含:
 - a) 苯并噁嗪,和
 - b) 取代的五氟锑酸催化剂,其通式为 $H^+SbF_5OR^-$, 其中 OR 为脂族或芳族醇的残基。
2. 根据权利要求 1 所述的可聚合组合物,其中所述 OR 基团为 2-(2-羟基乙氧基) 乙氧基。
3. 根据权利要求 1 所述的可聚合组合物,其中所述 OR 基团为具有至少 32 的分子量和至少 1 个伯或仲羟基官能度的脂族醇的残基。
4. 根据权利要求 1 所述的可聚合组合物,其还包含增韧剂,其中所述增韧剂的存在量介于所述苯并噁嗪的 3 重量 % 和 35 重量 % 之间。
5. 根据权利要求 4 所述的可聚合组合物,其中所述增韧剂为具有橡胶相和热塑性相两者的聚合物化合物。
6. 根据权利要求 5 所述的可聚合组合物,其中所述增韧剂为接枝聚合物,所述接枝聚合物具有聚合的双烯橡胶核和与其接枝的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、单乙烯基芳香烃或其混合物的壳。
7. 根据权利要求 5 所述的可聚合组合物,其中所述增韧剂为核-壳聚合物,其中所述核为玻璃化转变温度低于 $0^{\circ}C$ 的橡胶聚丙烯酸酯聚合物,并且所述壳与其接枝并且为玻璃化转变温度高于 $25^{\circ}C$ 的热塑性聚丙烯酸酯聚合物。
8. 根据权利要求 4 所述的可聚合组合物,其中所述增韧剂为 T_g 低于 $25^{\circ}C$ 的弹性体颗粒,其为可自由基聚合单体和可溶于所述可固化组合物的聚合物型稳定剂的聚合的混合物。
9. 根据权利要求 1 所述的可聚合组合物,其包含衍生自脂族胺和芳胺的苯并噁嗪的混合物。
10. 聚合的根据权利要求 1 所述的组合物,其包含一种或多种下式的聚合物:



和/或

III



IV

每个 R^1 为 H 或烷基,并且为脂族醛的残基;

R^2 为 H、共价键或多价(杂)烃基;

R^5 为伯氨基化合物 $R^5(NH_2)_m$ 的(杂)烃残基,其中 m 为 1-4;并且

$y+z$ 为至少 2,以及

所述催化剂的残基。

11. 根据权利要求 10 所述的聚合的组合物,其中所述催化剂的所述残基包括氟化锑盐。

聚苯并噁嗪组合物

技术领域

[0001] 本发明描述了一种使用五氟锑酸催化剂制备聚苯并 噁嗪的方法。

背景技术

[0002] 苯并 噁嗪和含有苯并 噁嗪的组合物是已知的（参见例如美国专利 5,543,516 和 6,207,786 (Ishida 等人) ;S.Rimdit 和 H. Ishida, “Development of New Class of Electronic Packaging Materials Based on Ternary Systems of Benzoxazine, Epoxy, and Phenolic Resins (基于苯并 噁嗪、环氧树脂和酚醛树脂的三元体系的新一类电子封装材料的开发)”, Polymer, 41, 7941-49 (2000) ;和 H. Kimura 等人, “New Thermosetting Resin from Bisphenol A-based Benzoxazine and Bisoxazoline (来自基于双酚 A 的苯并 噁嗪和双 噁唑啉的新型热固性树脂)”, J. App. Polym. Sci., 72, 1551-58 (1999)。

[0003] 美国专利 7,517,925 (Dershem 等人) 描述了苯并 噁嗪化合物和由苯并 噁嗪化合物制备的热固性树脂组合物。该组合物据说可用于增加微电子组件内的界面处的粘合力并且在固化时回缩减小且具有低热膨胀系数 (CTE)。

[0004] 美国专利 7,053,138 (Magendie 等人) 描述了在制造预浸材料和层合材料中的包含苯并 噁嗪和热塑性或热固性树脂的组合物。该组合物据称可产生具有高玻璃化转变温度的防火层合树脂。

[0005] 美国专利 6,376,080 (Gallo) 描述了制备聚苯并 噁嗪的方法,该方法包括加热包含苯并 噁嗪和杂环二羧酸的模制组合物至足以固化该模制组合物的温度,从而形成所述聚苯并 噁嗪。该组合物据称在后固化之后体积变化接近零。

[0006] 美国专利 6,207,586 (Ishida 等人) 声称苯并 噁嗪单体生成聚合物的聚合过程被认为是将 噁嗪环转化成另一种结构 (如线型聚合物或较大的杂环) 的离子开环聚合反应。据认为链转移步骤限制了所得聚合物的分子量并引起某种程度的支化。通常使用 FTIR (傅立叶变换红外) 分析来监测 噁嗪环向聚合物的转化,以估计不同温度下的聚合转化率。还可使用 NMR (核磁共振) 谱来监测苯并 噁嗪单体向聚合物的转化。

[0007] 环氧树脂粘合剂已广泛用于结构粘合剂应用,并且满足了许多要求严格的工业应用。然而,环氧树脂具有许多明显的限制其应用的缺陷,包括受限的高温稳定性、高吸湿性、回缩和大量的聚合放热。

[0008] 已提出用聚苯并 噁嗪来克服环氧树脂的这许多限制。聚苯并 噁嗪具有较低的固化放热、较小的回缩、具有较高的热稳定性、较少的副产物,并且易于由苯并 噁嗪制备,而苯并 噁嗪又易于由胺、甲醛和酚以高收率制备。然而,制备聚苯并 噁嗪的现有方法需要较高的温度,并且通常产生高度交联的脆性聚合物。

[0009] 降低聚合温度的努力包括添加各种酚或路易斯酸促进剂,或使苯并 噁嗪与环氧树脂或其他单体 (诸如苯酚-甲醛) 共聚。然而,所得聚苯并 噁嗪-环氧树脂混合物仍保留了对环氧树脂的许多限制,从而不得不放弃其许多可贵的特性 (如环氧树脂的韧性)。

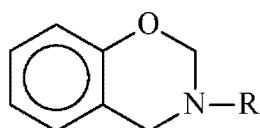
发明内容

[0010] 本发明涉及包含苯并 𫞟嗪化合物和五氟锑酸催化剂的可固化组合物。该可固化组合物可固化以制备可用于涂层、密封剂、粘合剂和许多其他应用的固化组合物。本发明还提供了包含苯并 𫞟嗪化合物和五氟锑酸催化剂的可固化组合物，该可固化组合物在固化时可用于高温结构化粘合剂应用中。本发明还提供了制备聚苯并 𫞟嗪的方法，该方法包括在一定的温度下将所述可固化组合物加热足够的时间，以改进聚合。

[0011] 本发明克服了许多聚苯并 𫞟嗪聚合的显著缺陷，包括降低聚合温度和减少放热。在一些实施例中，产物聚苯并 𫞟嗪为具有良好热稳定性的柔性固体，故可用于许多工业应用。

[0012] 如本文所用，术语“苯并 𫞟嗪”包括具有特征性苯并 𫞟嗪环的化合物和聚合物。在下面示出的苯并 𫞟嗪基团中，R 为单胺或聚胺的残基。

[0013]



I

[0014] 本文所使用的“烷基”包括直链、支链和环状烷基基团，且包括未取代的和取代的烷基基团。除非另外指明，否则所述烷基基团通常包含 1 至 20 个碳原子。本文所使用的“烷基”的例子包括（但不限于）甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等等。除非另外指明，否则烷基基团可以是一价或多价的。

[0015] 如本文所用，术语“杂烷基”包括具有一个或多个杂原子的直链的、支链的和环状的烷基基团，包括未取代的和取代的烷基基团，该杂原子独立地选自 S、O 和 N。除非另外指明，否则该杂烷基通常包含 1 至 20 个碳原子。“杂烷基”是下文所述的“杂（杂）烃基”的子集。本文所使用的“杂烷基”的例子包括（但不限于）甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、3-(三甲基甲硅烷基)-丙基、4-二甲基氨基丁基等等。除非另外指明，否则杂烷基基团可以是一价或多价的。

[0016] 如本文所用，“芳基”为包含 6-18 个环上原子的芳族基团并且可以包含稠环，其可为饱和的、不饱和的或芳族的。芳基的例子包括苯基、萘基、联苯基、菲基和蒽基。杂芳基为包含 1-3 个诸如氮、氧或硫之类的杂原子的芳基并且可以包含稠环。杂芳基的一些例子是吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、𫞟唑基、咪唑基、吡啶基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非另外指明，否则芳基基团和杂芳基基团可以是一价或多价的。

[0017] 如本文所用，“（杂）烃基”包括（杂）烃基烷基和芳基，以及杂（杂）烃基杂烷基和杂芳基，后者含有一个或多个链中氧杂原子，例如醚或氨基。杂（杂）烃基可任选地包含一个或多个链中（处于链中的）官能团，所述官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另外指明，否则非聚合（杂）烃基基团通常包含 1 至 60 个碳原子。本文所用的此类（杂）烃基的一些例子包括，但不限于，甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基（除了以上所述的那些“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”而外）。

[0018] 如本文所用,术语“残基”用来定义一个基团在移除了(或反应了)其所连接的官能团之后留下的(杂)烃基部分,或者在所画出的化学式中移除了所连接的基团后留下的(杂)烃基部分。例如,丁醛 $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CHO}$ 的“残基”是一价烷基 $\text{C}_4\text{H}_9\text{-}$ 。六亚甲基二胺 $\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_{12}\text{-NH}_2$ 的残基是二价烷基 $\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-}$ 。苯二胺 $\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ 的残基是二价芳基 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 。二氨基-聚乙二醇 $\text{H}_2\text{N-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_{1-20}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$ 的残基是二价(杂)烃基聚乙二醇 $\text{-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_{1-20}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}$ 。

附图说明

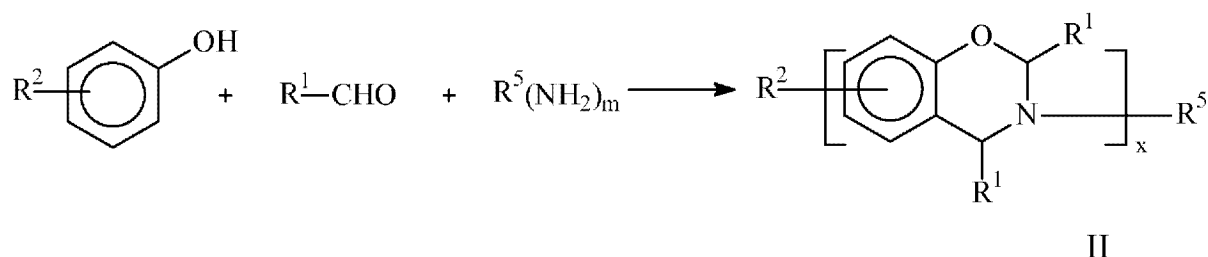
[0019] 图1为实例7的动态力学分析(DMA)的曲线图。

具体实施方式

[0020] 在制备聚苯并 𪔐 嗪中,可使用任何苯并 𪔐 嗪化合物。苯并 𪔐 嗪可通过使酚化合物和脂族醛以及伯胺化合物化合来制备。以引用方式并入本文的美国专利 5,543,516(Ishida) 和美国专利 7,041,772(Aizawa 等人) 描述了形成苯并 𪔐 嗪的方法。其他制备单、二和更高官能化的苯并 𪔐 嗪的合适的反应方案在 N. N. Ghosh 等人, Polybenzoxazine-new high performance thermosetting resins:synthesis and properties(聚苯并 𪔐 嗪-新型高性能热固性树脂:合成和性质), Prog. Polym. Sci. 32(2007), 第 1344-1391 页中有所描述。

[0021] 一种制备起始苯并噁嗪化合物的合适的方法由以下反应方案示出：

[0022]



[0023] 其中

[0024] 每个 R^1 为 H 或烷基, 并且为脂族醛的残基;

[0025] R^2 为 H、共价键或多价（杂）烃基，优选为 H、共价键或二价烷基；

[0026] R^5 为伯氨基化合物 $R^5(NH_2)_m$ 的 (杂) 烃残基, 其中 m 为 1-4; 并且

[0027] x 为至少 1。

[0028] 当聚合时,式 II 化合物发生开环反应,从而生成通式 III 和 / 或 IV 的聚合物:

[0029]



[0030] 其中

[0031] 每个 R^1 为 H 或烷基, 并且为脂族醛的残基;

[0032] R^2 为 H、共价键或多价（杂）烃基，优选为 H、共价键或二价烷基；

[0033] R^5 为伯氨基化合物 $R^5(NH_2)_m$ 的（杂）烃残基，其中 m 为 1-4；并且

[0034] y 和 z 为至少 2。

[0035] 为简明起见，这里仅示出了一个单酚。可以使用单酚化合物或多酚化合物。酚化合物还可以无限制地被取代。例如，酚化合物的 3、4 和 5 位可以为氢或被其他合适的取代基所取代，合适的取代基例如为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳烷基、烷氧基、烷氧亚烷基、羟烷基、羟基、卤代烷基、羧基、卤素、氨基、氨基烷基、烷基羰基氧基、烷基氧基羰基、烷基羰基、烷基羰基氨基、氨基羰基、烷基磺酰基氨基、氨基磺酰基、磺酸或烷基磺酰基。有利地，羟基的邻位的至少一个是未取代的，以有利于苯并噁嗪环形成。

[0036] 酚化合物的芳环可为示出的苯环，或可选自萘基、联苯基、菲基和蒽基。酚化合物的芳环还可包括包含 1-3 个诸如氮、氧或硫之类的杂原子的杂芳环并且可以包含稠环。杂芳基的一些例子是吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吡嗪基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。

[0037] 实例或者单官能的酚包括苯酚；甲酚；2-溴-4-甲基苯酚；2-烯丙基苯酚；4-氨基苯酚等。双官能的酚（多酚化合物）的例子包括酚酞；双酚；4-4'-亚甲基-二-苯酚；4-4'-二羟基二苯甲酮；双酚-A；1,8-二羟基蒽醌；1,6-二羟基萘；2,2'-二羟基偶氮苯；间苯二酚；双酚芴等。三官能的酚的例子包括 1,3,5-三羟基苯等。

[0038] 用于制备苯并噁嗪起始物质的醛类反应物包括甲醛；低聚甲醛；多聚甲醛；以及由通式 R^1CHO 表示的醛，其中 R^1 为 H 或烷基，包括这些醛的混合物，有利地具有 1 至 12 个碳原子。该 R^1 基团可为直链或支链的、环状或无环的、饱和或不饱和的，或它们的组合。其他可用的醛包括巴豆醛；乙醛；丙醛；丁醛和庚醛。

[0039] 可用于制备起始苯并噁嗪的氨基化合物可为取代或未取代的，具有至少一个伯胺基的单取代、双取代或更高取代的（杂）烃基胺。所述胺可以是脂族或芳族胺。其可被（例如）诸如烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基之类的基团取代。

[0040] 可用于制备起始苯并噁嗪化合物的胺包括由式 $R^5(NH_2)_m$ 表示的那些，包括（杂）烃基单胺和聚胺。 R^5 可为化合价为 m 的（杂）烃基，并且是具有至少一个伯胺基的一元、二元或更高级的胺的残基。 R^5 可为烷基、环烷基或芳基并且 m 为 1 至 4。 R^5 优选选自一价和多价（杂）烃基（即，具有 1 至 30 个碳原子的烷基和芳基化合物，或者具有 1 至 20 个氧杂原子的包括杂烷基和杂芳基在内的（杂）烃基）。在一些实施例中， R^5 为聚（亚烷氧基）基团，诸如聚（乙烯氧基）、聚（丙烯氧基）或聚（乙烯氧基-共-丙烯氧基）基团。

[0041] 在一个实施例中， R^5 包含具有 1 至 30 个碳原子的非聚合脂族部分、脂环族部分、芳族部分或烷基取代的芳族部分。在另一个实施例中， R^5 包括具有侧或末端反应性 $-NH_2$ 基团的聚合的聚氧化烯、聚酯、聚烯烃、聚（甲基）丙烯酸酯、聚苯乙烯或聚硅氧烷聚合物。可用的聚合物包括（例如）胺封端的寡聚和多聚（二芳基）硅氧烷和（二烷基）硅氧烷、氨基封端的聚乙烯或聚丙烯，以及氨基封端的聚（环氧烷）。可用的聚胺也包括具有侧或末端氨基的聚二烷基硅氧烷。

[0042] 可以使用任何伯胺。可用的单胺包括（例如）甲胺、乙胺、丙胺、己胺、辛胺、十二烷胺、二甲胺、甲乙胺和苯胺。术语“二胺或聚胺”是指包含至少两个伯胺基的有机化合物。脂族胺、芳族胺、脂环族胺和低聚二胺以及聚胺均被认为可用于本发明的操作中。代表性的

可用的二胺或聚胺类别是 4,4'-亚甲基二苯胺、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷,以及聚氧乙二胺。可用的二胺包括 N-甲基-1,3-丙二胺;N-乙基-1,2-乙二胺;2-(2-氨基乙基氨基)乙醇;五亚乙基六胺;1,2-乙二胺;N-甲基乙醇胺和 1,3-丙二胺。

[0043] 可用的聚胺的例子包括具有至少两个氨基的聚胺,其中两个氨基中的至少一个是伯氨基,并且剩下的可为伯氨基、仲胺基、或它们的组合。例子包括 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{1-10}\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{1-10}\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{1-10}\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 和 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$,以及诸如乙烯亚胺(即氮丙啶)的直连或支链的(包括树枝状体)均聚物和共聚物之类的聚合的聚胺。很多这类化合物可获得或得自一般化学品供应商,例如 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) 或 Pfaltz and Bauer, Inc. (Waterbury, CN)。

[0044] 在一些实施例中,衍生自脂族聚胺(包括聚(亚烷氧基)聚胺)的苯并噁嗪是优选的。如本文所用,短语“衍生自”是指通过其使苯并噁嗪包含聚胺残基的结构上的限制,而非对过程的限制。已经发现的是,衍生自脂族聚胺的聚苯并噁嗪比那些衍生自芳族胺(诸如苯胺)的聚苯并噁嗪更具柔性(通过动态力学分析(DMA)测定)。此类脂族胺衍生的苯并噁嗪可与芳族胺衍生的苯并噁嗪共聚,从而得到共聚聚苯并噁嗪。

[0045] 还可由聚(亚烷氧基)聚胺提供脂族聚胺。所得聚苯并噁嗪包含聚(亚烷氧基)聚胺的残基。可用于制备苯并噁嗪以供随后聚合的聚(亚烷氧基)聚胺可选自下列结构:

[0046] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^6-\text{O}-(\text{R}^7\text{O})_p-(\text{R}^8\text{O})_q-(\text{R}^7\text{O})_r-\text{R}^6-\text{NH}_2$, 即,聚(亚烷氧基)二胺);或

[0047] $[\text{H}_2\text{N}-\text{R}^6-\text{O}-(\text{R}^7\text{O})_p]_s-\text{R}^9$, 其中

[0048] R^6 、 R^7 和 R^8 为具有 1 至 10 个碳原子的亚烷基并且可相同或不同。优选地, R^6 为具有 2 至 4 个碳原子的烷基,诸如乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基。优选地, R^7 和 R^8 为具有 2 或 3 个碳原子的烷基,诸如乙基、正丙基或异丙基。 R^9 为用于制备聚(亚烷氧基)聚胺的多元醇的残基(即,移除了羟基后仍保留的有机结构)。 R^9 可为支链的或直链的,以及取代或未取代的(但取代基不应妨碍烷氧基化反应)。

[0049] p 的值为 ≥ 1 ,更优选为约 1 至 150,并且最优选为约 1 至 20。其中 p 为 2、3 或 4 的结构也是可用的。 q 和 r 的值均 ≥ 0 。 s 的值 > 2 ,更优选为 3 或 4(以分别提供聚氧化烯三胺或四胺)。优选地将 p 、 q 、 r 和 s 的值选择为使得所得复合物在室温下为液体,因为这简化了其处理和混合。通常,聚(亚烷氧基)聚胺本身为液体。对于聚氧化烯,可使用小于约 5,000 的分子量,但更优选约 1,000 或更小的分子量,并且最优选约 250 至 1,000 的分子量。

[0050] 特别优选的聚(亚烷氧基)聚胺的例子包括聚环氧乙烷二胺、聚环氧丙烷二胺、聚环氧丙烷三胺、二甘醇丙二胺、三甘醇丙二胺、聚环氧丁烷二胺、聚环氧乙烷-共-聚环氧丙烷二胺和聚环氧乙烷-共-聚环氧丙烷三胺。

[0051] 合适的市售聚(亚烷氧基)聚胺的例子包括得自 Huntsman Chemical Company 的各种 JEFFAMINES,诸如 D、ED 和 EDR 系列二胺(如 D-400、D-2000、D-5000、ED-600、ED-900、

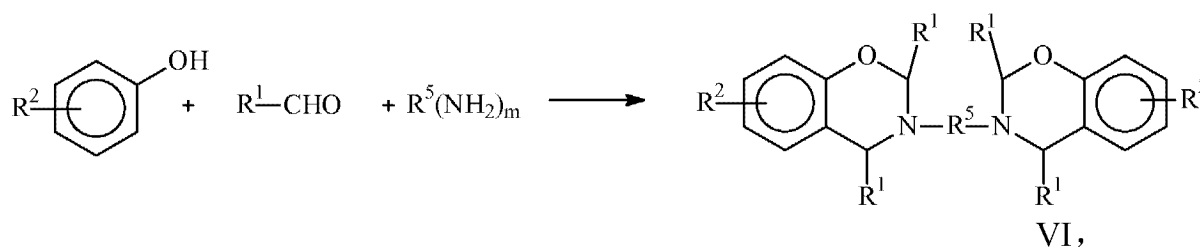
ED-2001 和 EDR-148), 和 T 系 列三胺 (如 T-403) 以及得自 Union Carbide Company 的 H221。

[0052] 许多二胺和聚胺 (例如刚提到的那些) 是可商购获得的, 例如, 可得自 Huntsman Chemical (Houston, TX) 的那些。最优选的二胺或聚胺包括脂族二胺和三胺或脂族二胺或聚胺, 并且更具体地讲为具有两个或三个伯氨基的化合物, 例如乙二胺、六亚甲基二胺、十二烷二胺等。可用的具有末端或侧位胺基的市售聚二烷基硅氧烷包括得自 3M Company 的 PDMS 二胺 5k、10k 或 15k 或得自 Th. Goldschmidt 的 Tegomer™ A-Si 2120 或 2130; 或得自 Gelest 的 DMS™-A11、A12、A15、A25 或 A32 和 AMS™-132、152、162 和 232、ATM™-1112; 或得自 Rhone-Poulenc 的 Rhodosil™ 21643 和 21644、21642 和 21637。

[0053] 其他可用的胺包括氨基酸, 如甘氨酸、丙氨酸和亮氨酸以及它们的甲基酯; 氨基醇, 如胆胺、3-氨基丙醇和 4-氨基丁醇; 包含乙二醇和二甘醇的聚氨基醚 (例如 Jeffamine™ 二胺); 和烯基胺, 如烯丙胺和丁烯基胺。

[0054] 应当理解, 单胺将与醛和酚类化合物环化以产生单苯并 𫍇嗪化合物, 而二胺或更高级的胺将环化以产生二苯并 𫍇嗪化合物和聚苯并 𫍇嗪化合物: 例如, 二胺 (在以下方案 VI 中 $m = 2$) 将产生二苯并 𫍇嗪。

[0055]



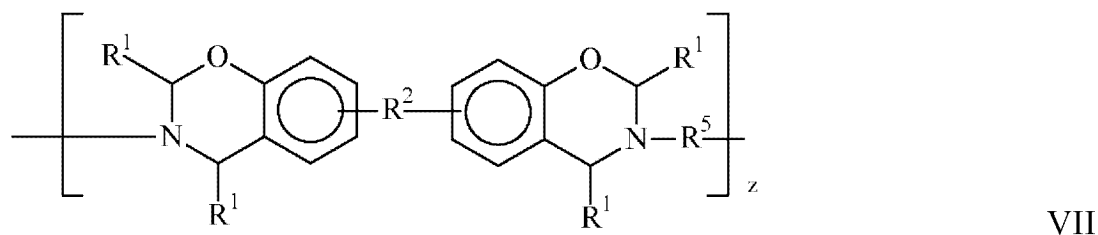
[0056] 其中每个 R^1 为 H 或烷基, 并且为脂族醛的残基;

[0057] R^2 为 H、共价键或多价 (杂) 烃基, 优选为 H、共价键或二价烷基;

[0058] R^5 为伯氨基化合物的 (杂) 烃残基。

[0059] 另外, 聚合物型苯并 𫍇嗪可由多酚化合物 (如双酚 A) 和二胺或聚胺制备, 其可按照本文所述的方法进一步开环聚合。

[0060]



[0061] 其中

[0062] 每个 R^1 为 H 或烷基, 并且为脂族醛的残基;

[0063] R^2 为 H、共价键或多价 (杂) 烃基, 优选为 H、共价键或二价烷基;

[0064] R^4 为伯氨基化合物的 (杂) 烃残基;

[0065] R^5 为伯氨基化合物的 (杂) 烃残基;

[0066] z 为至少 1, 优选为 2 或 2 以上。

[0067] 在一些优选的实施例中, 可固化组合物包含衍生自芳胺的苯并 𫍇嗪。在一些实施

例中,可固化组合物包含衍生自脂族胺的苯并 噁嗪。在一些优选的实施例中,可固化组合物包含衍生自脂族胺和芳胺的苯并 噁嗪的混合物。优选地,在此类实施例中,脂族聚胺为聚(亚烷氧基)二胺或聚胺。

[0068] 可固化组合物的催化剂包括取代的五氟锑酸的液体盐。取代的五氟锑酸由式 $\text{H}^+\text{SbF}_5\text{X}^-$ 表示,其中 X 为卤素、羟基或 $-\text{OR}$ 。在上述式中,“ $-\text{OR}$ ”为分子量小于约 10,000 并且具有至少 1 个,优选至少 2 个伯羟基或仲羟基官能度的脂族或芳族醇的残基。最优选的醇为二甘醇,此时“OR”基团成为 2-(2-羟基乙氧基)乙氧基。此类催化剂的例子公开于美国专利 4,503,211(Robins) 中(在上文曾提及)。可用于本发明组合物的催化剂的量基于所用苯并 噁嗪的重量计介于约 0.1% 和 15.0% 之间,优选介于约 1.0% 和 5.0% 之间。聚苯并 噁嗪将含有残量的此种氟化锑盐催化剂,其以近似相同的重量比包含于聚合物的基体之中,并可藉标准分析方法检测。

[0069] 通过将二氧化硫或其他合适溶剂中的一摩尔五氟化锑添加到一摩尔卤化氢(如 HF 、 HCl 、 HBr 或 HI) 或水中以分别形成六氟锑酸、氯代五氟锑酸、溴代五氟锑酸、碘代五氟锑酸或羟基五氟锑酸,以此制备取代的锑酸。

[0070] 在许多优选实施例中, X 为 OR。此催化剂可通过将一摩尔当量的五氟化锑与一或多摩尔当量的醇(其在反应温度下为液体)混合来制备。便利地,通过将一份重量的五氟化锑添加到一至十份重量的醇中来制备催化剂。在此方法中,对每摩尔五氟化锑中所用的超过一摩尔的醇量充当溶剂。可使用其他供电子溶剂,如二乙醚、二甘醇二甲醚和二氧化硫来代替溶剂醇(即,超出五氟化锑当量的那部分醇)。

[0071] 在制备可固化苯并 噁嗪树脂组合物的取代的五氟锑酸的液体盐时,可将具有至少一个羟基官能度的醇用作共反应物和溶剂。此类醇可为任何脂族或芳族醇或一种或多种固体醇与一种或多种液体醇的液体混合物。

[0072] 具有一个羟基官能度的合适的脂族醇的代表性例子包括链烷醇、聚亚氧烷基乙二醇的单烷基醚、亚烷基二醇的单烷基醚和其他本领域中已知的脂族醇。

[0073] 具有大于一个羟基官能度的合适单体脂族醇的代表性例子包括亚烷基二醇(例如,1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-乙基-1,6-己二醇、双(羟甲基)环己烷、1,18-二羟基十八烷、3-氯代-1,2-丙二醇)、聚羟基链烷(例如,甘油、三羟甲基乙烷、季戊四醇、山梨醇)和其他聚羟基化合物,诸如 N,N-双(羟乙基)苯酰胺、2-丁炔-1,4-二醇、4,4'-双(羟甲基)二苯酚、蓖麻油等。

[0074] 合适二元醇的代表性例子包括分子量为约 106 至约 10,000(相当于二醇的 53 至 5,000 当量和三醇的 70 至 3,300 当量)的聚氧乙烯和聚氧丙烯二醇和三醇;各种分子量的聚四亚甲基二醇;羟丙基和羟乙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯与其他可自由基聚合的单体(如丙烯酸酯、乙烯基卤化物或苯乙烯)的共聚物;包含通过乙酸乙烯酯共聚物的水解或部分水解所形成的侧位羟基的共聚物、包含侧羟基的聚乙烯醇缩醛树脂;改性纤维素聚合物,诸如羟乙基化和羟丙基化纤维素;羟基封端的聚酯和羟基封端的聚内酯;和羟基封端的聚链二烯。尤其优选的是二、三和四甘醇。

[0075] 可用的市售脂族醇包括以 Polymeg™(得自 Quaker Oats Company)市售的二醇,包括例如聚四亚甲基醚二醇,诸如 Polymeg™ 650、1000 和 2000;以 Pep™(得自 Wyandotte Chemicals Corporation)市售的二醇,包括聚己内酯多元醇,诸如 PCP™ 0200、0210、0230、

0240、0300；以商品名 Paraplex™ U-148"（得自 Rohm and Haas）获得的脂族聚酯二醇；以商品名 Multron™（得自 Mobay Chemical Co.）获得的饱和聚酯多元醇，诸如 Multron™ R-2、R-12A、R-16、R-18、R-38、R-68 和 R-74；以商品名 Klucel E™ 得自 Hercules Inc 的大约 100 当量的羟丙基化纤维素。

[0076] 合适芳族醇的代表性例子包括酚类，诸如苯酚、腰果酚（cardinol）、间甲酚、2-甲基-5-异丙基苯酚（香芹酚）、3-甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、愈创木酚、间氯酚、邻氯酚和对氯酚。

[0077] 本发明组合物中所用醇的量取决于多个因素，诸如含羟基材料与苯并噁嗪之间的相容性、含羟基材料的当量和官能团数、最终固化组合物所需的物理特性、所需固化速度等。

[0078] 尽管单官能和多官能含羟基材料均提供本发明组合物中所需的结果，使用多官能含羟基材料对于大多数应用而言是高度优选的，但单官能含羟基材料在提供低粘度、不含溶剂的涂层组合物方面特别有效。因此，当使用单官能羟基材料时，优选其当量不大于约 250 者。

[0079] 当需要时，可使用含羟基材料的混合物。例如，可以使用两种或更多种多官能羟基材料的混合物或者一种或多种单官能羟基材料与多官能羟基材料的混合物等。

[0080] 据信苯并噁嗪单体向聚合物的聚合是将噁嗪环转化成另一种结构（如线型聚合物或较大的杂环）的离子开环聚合反应。据认为链转移步骤限制了所得聚合物的分子量并引起某种程度的支化。还可使用 NMR（核磁共振）谱来监测苯并噁嗪单体向聚合物的转化。已知的是，可能产生了苯氧基和酚基的重复单元的混合物。可在聚合物基体中检测到催化剂的残余。

[0081]



[0082] 其中

[0083] 每个 R^1 为 H 或烷基，并且为脂族醛的残基；

[0084] R^2 为 H、共价键或多价（杂）烃基，优选为 H、共价键或二价烷基；

[0085] R^5 为伯氨基化合物 $R^5(NH_2)_m$ 的（杂）烃残基，其中 m 为 1-4；并且

[0086] y 和 z 为至少 2。

[0087] 固化组合物的反应条件取决于所用反应物及其量，并且可由本领域的技术人员确定。可将上述苯并噁嗪化合物和催化剂以任何顺序混合来制备可固化组合物。一般地，然后将组合物加热至介于约 50 和 200℃，优选介于约 130-180℃ 之间的温度，并保持约 1-120 分钟。

[0088] 固化本发明组合物的适宜热源包括感应加热线圈、烘箱、加热板、加热枪、包括激光、微波热源的红外线热源。合适的光源和辐射源包括紫外线光源、可见光源和电子束源。

[0089] 可将溶剂用于帮助催化剂溶解于可聚合单体中，并且用作加工助剂。可能有利的

是在少量溶剂中制备催化剂的浓溶液,以简化可聚合组合物的制备。可用的溶剂为内酯,诸如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯;和 ϵ -己内酯;酮,例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮和环己酮;砜,诸如四亚甲基砜、3-甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜、丁二烯砜、甲基砜、乙基砜、丙基砜、丁基砜、甲基乙烯基砜、2-(甲磺酰)乙醇、2,2'-磺酰基双乙醇;亚砜,诸如二甲基亚砜;环状碳酸酯,诸如碳酸丙二酯、碳酸乙二酯和碳酸亚乙烯酯;羧酸酯,诸如乙酸乙酯、醋酸甲氧乙酯、甲酸甲酯;和其他溶剂,诸如二氯甲烷、硝基甲烷、乙腈、亚硫酸乙二酯和 1,2-二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)。

[0090] 可任选地将辅剂添加到组合物中,诸如着色剂、研磨剂颗粒、抗氧化稳定剂、热降解稳定剂、光稳定剂、导电颗粒、增粘剂、流平剂、增稠剂、消光剂、惰性填料、粘结剂、发泡剂、杀真菌剂、杀菌剂、表面活性剂、增塑剂、橡胶增韧剂和本领域中的技术人员已知的其他添加剂。它们还可以是实质上无反应活性的,例如无机填料和有机填料。这些助剂(如果有的话)可以依其预期用途的有效量添加。

[0091] 在一些实施例中,可使用增韧剂。可用于本发明的增韧剂为具有橡胶相和热塑性相两者的聚合物化合物,例如:具有聚合双烯橡胶内核和聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯壳的接枝聚合物;具有橡胶聚丙烯酸酯内核和聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯壳的接枝聚合物;由可自由基聚合单体和共聚聚合物型稳定剂在环氧化物处原位聚合的弹性体颗粒。

[0092] 第一类可用增韧剂的例子包括具有聚合双烯橡胶主链或内核的接枝共聚物,在所述主链或内核上接枝有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、单乙烯基芳香烃或其混合物的壳,例如美国专利 3,496,250 (Czerwinski) 中所公开,其以引用方式并入本文中。优选的橡胶主链包含聚合的丁二烯或丁二烯和苯乙烯的聚合的混合物。包含聚合甲基丙烯酸酯的优选的壳为低级烷基(C_1 - C_4)取代的甲基丙烯酸酯。优选的单乙烯基芳香烃为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙基乙烯基苯、异丙基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯和乙基氯苯乙烯。重要的是接枝共聚物要不含会抑制催化剂的官能团。

[0093] 第二类可用增韧剂的例子为丙烯酸酯核-壳接枝共聚物,其中核或主链为玻璃化转变温度低于约 0°C 的聚丙烯酸酯聚合物,诸如聚丙烯酸丁酯或聚丙烯酸异辛酯,其上接枝有玻璃化转变温度高于约 25°C 的聚甲基丙烯酸酯聚合物(壳),诸如聚甲基丙烯酸甲酯。

[0094] 可用于本发明的第三类增韧剂包括弹性体颗粒,这些颗粒在与所述组合物的其他组分混合前的玻璃化转变温度(T_g)低于约 25°C 。这些弹性体颗粒由可自由基聚合的单体和可溶于苯并噁嗪的可共聚聚合物型稳定剂聚合而成。这里的可自由基聚合单体为烯键式不饱和单体,或与共反应性双官能氢化合物(诸如二醇、二胺和链烷醇胺)结合的二异氰酸酯。

[0095] 可用的增韧剂包括核/壳聚合物,例如其中核为交联苯乙烯/丁二烯橡胶而壳为聚丙烯酸甲酯的甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)共聚物(例如得自 Rohm and Haas(Philadelphia, PA)的 ACRYLOID KM653 和 KM680)、具有包含聚丁二烯的核和包含聚(甲基丙烯酸甲酯)的壳的那些(例如得自 Kaneka Corporation(Houston, TX)的 KANE ACE M511、M521、B11A、B22、B31 和 M901,以及得自 ATOFINA(Philadelphia, PA)的 CLEARSTRENGTH C223)、具有聚硅氧烷核和聚丙烯酸酯壳的那些(例如得自 ATOFINA 的 CLEARSTRENGTH S-2001 和得自 Wacker-Chemie GmbH(Wacker Silicones, Munich, Germany)

的 GENIOPERL P22)、具有聚丙烯酸酯核和聚(甲基丙烯酸甲酯)壳的那些(例如得自 Rohm and Haas 的 PARALOID EXL2330 和得自 Takeda Chemical Company (Osaka, Japan) 的 STAPHYLOID AC3355 和 AC3395)、具有 MBS 核和聚(甲基丙烯酸甲酯)壳的那些(例如得自 Rohm and Haas 的 PARALOID EXL2691A、EXL2691 和 EXL2655);等等;以及它们的混合物。优选的改性剂包括以上列出的 ACRYLOID 和 PARALOID 改性剂;等等;以及它们的混合物。

[0096] 按苯并 噁嗪的重量计,增韧剂可以等于约 3-35%,优选约 5-25%的量使用。本发明的增韧剂增加了固化后的组合物的强度,而不与苯并 噁嗪反应或妨碍固化。

[0097] 本发明的组合物可用于涂层、泡沫、成形制品、粘合剂(包括结构化和半结构化粘合剂)、磁介质、填充或强化复合材料、涂附磨具、填缝或密封化合物、浇注和模制化合物、封装和包封物料、浸渍和涂覆物料、电子器件的导电粘合剂、电子器件的保护涂层和本领域的技术人员已知的其他应用。当未固化或部分固化时,苯并 噁嗪组合物显示具有压敏粘合剂的性质,包括粘着性。在一些实施例中,本发明提供带涂层的制品,其包括在其上有固化的苯并 噁嗪涂层的基底。

[0098] 为制备结构化/半结构化苯并 噁嗪粘合剂,可固化组合物可包含附加辅剂,诸如二氧化硅填料、玻璃泡和增韧剂。这些辅剂增加了固化组合物的韧性并且降低了其密度。

[0099] 在一些实施例中,本发明提供“可 B 阶段”(“B-stagable”)粘合剂。诸如印刷电路制造之类的加工应用中通常采用“可分阶段”(“stageable”)粘合剂,即可被部分固化成发粘或不粘的涂层,紧固至粘附体,然后使用热、压力或两者来固化的粘合剂组合物(参见美国专利 4,118,377)。不粘的状态有时被称为“B 阶段”(“B-Stage”)。

[0100] 本发明提供了可分阶段粘合剂组合物,其包含苯并 噁嗪化合物和酸催化剂。该可分阶段粘合剂组合物可涂覆至粘附体或基底上,然后再用热完全固化成结构化或半结构化粘合剂。

[0101] 在一些实施例中,部分固化的、可分阶段的粘合剂组合物可施加在两个基底(或粘附体)之间,并随后加热以完全固化该粘合剂并产生基底之间的结构化或半结构化粘结。在其他实施例中,可将可分阶段粘合剂组合物加热至可流动的粘度以对基底进行涂覆,然后在仍然熔融的状态下将其接合至第二基底并进行完全固化。

[0102] 因此,本发明提供了可分阶段的、结构化和半结构化的粘合剂。“半结构化的粘合剂”是搭接剪切强度为至少约 0.5MPa,更优选至少约 1.0MPa,并且最优选至少约 1.5MPa 的那些固化粘合剂。然而,那些具有特别高的搭接剪切强度的固化粘合剂被称为结构化粘合剂。“结构化粘合剂”是搭接剪切强度为至少约 3.5MPa,更优选至少约 5MPa,并且最优选至少约 7MPa 的那些固化粘合剂。

[0103] 为制备保护涂层,材料的选择取决于具体应用的需求。耐磨涂层通常坚硬并且要求制剂的大部分为硬树脂,其通常具有短的链长度并且具有高官能度。经受挠曲的涂层需要韧性,韧性可通过降低固化制剂的交联密度来获得。透明涂层要求固化树脂具有极少相分离至不具有相分离。这可通过控制各种树脂的相容性或通过控制固化速率进而控制相分离来达致。可将辅剂以达到其预期用途的有效量添加到这些涂层制剂中。

[0104] 可把组合物以 25-500 微米或更大范围的可用厚度涂覆到基底上。涂层可通过任何常规方式(例如辊涂、浸涂、刮涂或挤压涂布)来实现。可以使用可固化组合物的溶液以方便涂覆。在使组合物交联以形成交联的组合物之前,稳定的厚度是保持所需的涂层厚度

所必须的。

[0105] 可用的基底可为任何性质和组成,可为无机或有机的。可用的基底的代表性例子包括陶瓷、包括玻璃在内的硅质基底、金属、天然石料和人造石料、织造制品和非织造制品、包括热塑性和热固性聚合物材料在内的聚合物材料(例如聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、诸如苯乙烯丙烯腈共聚物之类的苯乙烯共聚物、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯)、硅酮、油漆(例如基于丙烯酸树脂的那些)、粉末涂层(例如聚氨酯或混合粉末涂层)和木材;以及上述材料的复合物。

[0106] 本发明还提供了压敏粘合剂,其包括位于合适的基底(例如粘合带背衬)上的未固化或部分固化的苯并噁嗪组合物的涂层。制备压敏粘合剂制品的优选方法包括部分固化新型组合物至可用的涂层粘度,将部分交联的组合物涂覆到基底(例如带材背衬)上和进一步固化该组合物。可用的涂层粘度通常在 500cps 至 10,000cps 的范围内。

[0107] 实例

[0108] 除非另外指明,否则这些实例中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所使用的溶剂和其他试剂均得自 Sigma-Aldrich Chemical 公司(Milwaukee, WI)。

[0109] 材料

[0110] 苯并噁嗪 A:XU3560™ 苯并噁嗪是双(3-苯基-3,4-二氢-2H,3-苯并噁嗪基)异丙烷,是一种双酚-衍生的苯并噁嗪,可得自 Huntsman Corporation(The Woodlands TX)。

[0111] JEFFAMINES™ D400 和 D2000 是二胺封端的聚(氧化烯),分子量分别为约 400 和 2000。所有的 JEFFAMINES 均得自 Huntsman Corporation。

[0112] 苯并噁嗪 B* 是使用苯并噁嗪 B(下述基于 JEFFAMINE™ D400 的苯并噁嗪)制备并与 25 重量%的硅树脂基核-壳颗粒配混,得自 Kaneka Texas Corporation(Pasadena, TX)。

[0113] 苯并噁嗪 A* 是使用苯并噁嗪 A(60 重量%)、MEK(20 重量%)和核-壳颗粒(20 重量%)制备,其以 EPX MX 93X 得自 Kaneka Texas Corp。

[0114] 测试方法

[0115] 内聚强度方法(搭接剪切强度测试)

[0116] 使用根据 Boeing Aircraft Company 说明书 BAC-5555 阳极化的 4" × 7" × 0.063" (~ 25 × 178 × 1.6mm) 7075 T6 裸铝制备搭接剪切试样。阳极化电压为 22.5 伏。如 ASTM 说明书 D-1002-05 中所描述的那样来制成试样。

[0117] 用刮刀将约 1/2" × 10 密耳(~ 1.2 × 0.025mm)的苯并噁嗪加合物的条带施加至两个阳极化了的铝粘附体的每个的一个边缘上。使用三根直径 5 密耳的钢琴线作为隔垫以控制粘合层厚度。粘结体被封闭并在该边缘施用胶带。该粘结体被置于铝箔片之间和纸板片之间。使用两块 14# 钢板施加压力以便于使粘合剂散开。将组件置于加热至 130℃ 的烘箱中并保持 1 小时,然后将样品冷却至室温或指定的热度下进行测试。

[0118] 如果必须将材料热涂覆(如针对具体实例所规定),将阳极化 7075T6 铝基底和剪切样品刮刀(10 密耳间隙,~ 0.025mm)以及剥离样品刮刀(10 密耳间隙)均保持在 100℃ 烘箱中,并且从烘箱中移出后立即用于涂布粘合剂(采用以上详细描述剪切工序及 T-剥离

法)。进而,将粘附体置于保持在 100℃的加热板表面之上,将样品用粘合剂涂覆,。

[0119] 在使所述粘合剂冷却至室温之后,将较大的试样切成 1" 宽的样品,以提供 1/2 平方英寸的粘合区域。从每个较大的试样获得六个搭接剪切样品。在 Sintech 拉伸试验机上进行室温下的粘结失效测试,十字头 (crosshead) 位移速率为 0.1" / 分钟。记录失效负荷。用游标卡尺测量搭接宽度。搭接剪切强度以 (2× 失效负荷) / 测量宽度算出。根据六个测试的结果,计算平均值和标准偏差。所述搭接剪切强度为 2174lbs/in² (~ 15MPa)。

[0120] T- 剥离测试方法

[0121] 使用如上所述的阳极化的 4" × 8" × 0.025" 的 7075T6 裸铝测量了 T- 剥离值。该测试如如下文献中所述 :ASTM D-1876 ;Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (粘合剂抗剥离能力的标准测试方法) (T-Peel Test, "Annual Book of ASTM Standards" (T- 剥离测试, "ASTM 标准年鉴"), 第 15.06 卷, 115-117 页 (1995))。

[0122] 将所制备的大约 2" × 5" × 10 密耳的粘合剂的条带施加至两个阳极化了的铝粘附体上。将由黄铜垫片制成的 10 密耳厚的隔垫施加至粘合区域的边缘以控制粘合层厚度。封闭粘结体,在固化期间施加粘合带将粘附体保持在一起。将粘合剂粘结体置于铝箔片之间,并且也置于纸板片之间。用四块 14 磅钢板加压来使粘合剂散开。将组件置于加热至 130℃ 的烘箱中并保持 1 小时,然后将样品在冷却至室温下或规定的温度下进行测试。

[0123] 如果必须将材料热涂覆 (如针对具体实例所规定),则将阳极化 7075T6 铝基底和剪切样品刮刀 (10 密耳间隙) 以及剥离样品刮刀 (10 密耳间隙) 均保持在 100℃ 烘箱中,从烘箱中取出后立即用于涂布粘合剂 (采用以上详细描述 of T- 剥离和剪切工序)。然后,把粘附体置于保持在 100℃ 的加热板板面上,将样品用粘合剂涂覆。

[0124] 在使所述粘合剂冷却至室温之后,将较大的试样切成 1" 宽的样品,从而得到两个 1" 宽的试样。在 Sintech 拉伸试验机上进行室温下的粘结失效测试,十字头位移速率为 12" / 分钟。略去负荷数据的初始部分。在剥离约 1" 后测量平均负荷。T- 剥离强度为三个剥离测量的平均值。

[0125] 制备例

[0126] 苯并 𫞟 嗪 B 和 C

[0127] 通过在配有回流冷凝器的 2L 圆底烧瓶中混合 Jeffamine D-400™ 二胺 (43 克, 0.1 摩尔)、低聚甲醛 (13.2 克, 0.44 摩尔) 和酚 (18.8 克, 0.2 摩尔) 的混合物来制备衍生自聚 (环氧乙烷) 二胺的苯并 𫞟 嗪 B。然后将混合物加热到 100℃ 并保持 10 小时。使反应混合物冷却并且在减压下移除冷凝水。使用所得产物 (大约 95% 收率, 通过 NMR 确认结构) 而无需进一步纯化。

[0128] 使用相同的工序,使用二胺 JEFFAMINE™ D2000 制备苯并 𫞟 嗪 C。

[0129] DEG-SbF₅ 酸催化剂

[0130] 根据美国专利 4, 503, 211 (Robins) 中所公开的工序但不使用阻胺来制备催化剂。代表性制备例如下:

[0131] 在配有搅拌器、加液漏斗、温度计和排除空气中水分的设备的 100mL 3 颈烧瓶中放置 21.7g (0.2 摩尔) 二甘醇 (DEG)。烧瓶安置在冰水浴中,内容物被冷却至约 5℃。通过添液漏斗经 10 分钟时间向冷却的内容物中滴加 21.7 克 (0.1 摩尔) 五氟化锑,同时搅拌该混合物。将此产物记为催化剂 "DEG*SbF₅"。

[0132] 实例 1-13

[0133] 将以指定比率混合的苯并 噁嗪在金属容器中加热至 130℃并保持 30 分钟。搅拌混合物,使其冷却至大约 100℃,并向其中添加 5%的 DEG*SbF₅ 催化剂。然后将所得溶液浇注到硅树脂模具中、置于两个硅树脂隔离衬垫涂覆的 PET 片之间。所述模具由具有矩形切口(大约 5mm 宽×30mm 长)和方形切口(大约 10mm×10mm)的大约 1mm 厚的片材 组成,以制备动态力学分析的样品。

[0134] 然后将组件夹持在两个玻璃片之间,并使其在 177℃下固化 30 分钟。然后将夹持组件冷却至室温,然后将样品移除,并使用 SeikoInstruments 动态力学分析仪(DMA)以拉伸模式,在 -80℃到 300℃范围的温度下进行评估。固化样品是透明的,呈深琥珀色。操作结束后,将样品取出,目视检验,并重新定位以进行随后的 DMA 操作。最后,样品在 -80℃和 300℃之间(加热速率为 2℃/分钟)循环了 4 次。样品经每一循环后显著变黑,但仍保持半透明。

[0135] 表 1 中示出包含各种量的苯并 噁嗪 A 和 C 的样品。在所有情况下,所得苯并 噁嗪共聚物呈深琥珀色并且为透明的。然而,随着苯并 噁嗪 C 的量的增加,共聚物变得越来越软并且更具柔性。由于用了其中苯并 噁嗪 C 为主要组分的组合物,该共聚物是可弯曲的。含 80%和 90%的苯并 噁嗪 C 的样品柔软并且发粘,故在室温下不易操作。

[0136] 实例 14

[0137] 向 4 克苯并 噁嗪 A 中添加 16 克苯并 噁嗪 B。将该混合物在 130℃的烘箱中放置 20 分钟。从烘箱取出后,将其剧烈搅拌,并在溶液仍是热的时候将大约 1 克 DEG*SbF₅ 加合物与其混合。然后将混合物放置在 90℃-100℃的烘箱中,同时准备用于进行热涂覆的用具和其他溶液。

[0138] 实例 15

[0139] 向 4 克苯并 噁嗪 A 中添加 8 克苯并 噁嗪 B 和 8 克苯并 噁嗪 B*(含 25 重量%的硅树脂核-壳颗粒)。将该混合物在 130℃的烘箱中放置 20 分钟。从烘箱取出后,将其剧烈搅拌,并在溶液仍是热的时候将大约 1 克 DEG*SbF₅ 加合物与其混合。然后将混合物放置在 90℃-100℃的烘箱中,同时准备用于进行热涂覆的用具和其他溶液。然后将保持在 100℃的反应混合物施放到阳极化的铝基底上,此时该基底处于室温。

[0140] 实例 16

[0141] 向 4 克苯并 噁嗪 A 中添加 8 克苯并 噁嗪 B 和 8 克苯并 噁嗪 B*(含 25 重量%的硅树脂核-壳颗粒)。将该混合物在 130℃的烘箱中放置 20 分钟。从烘箱取出后,将其剧烈搅拌,并在溶液仍是热的时候将大约 1 克 DEG*SbF₅ 加合物与其混合。然后将混合物放置在 90-100℃的烘箱中,同时准备用于进行热涂覆的用具和其他溶液。然后将保持在 100℃的反应混合物施放到阳极化的铝基底上,此时所述基底处于 100℃下。

[0142] 实例 17

[0143] 将 20 克苯并 噁嗪 A 在 130℃的烘箱中加热,并在溶液仍是热的时候向其中混合大约 1 克 DEG*SbF₅(0.0023m) 加合物。然后将混合物放置在 90℃-100℃的烘箱中,同时准备用于进行热涂覆的用具和其他溶液。

[0144] 实例 18

[0145] 混合 20 克 Kaneka 样品苯并 噁嗪 A* 和 0.6 克 DEG*SbF₅ 加合物。把溶液保盖好直至进行刮涂。刮涂在室温下进行。

[0146] 比较例 19

[0147] 向 4 克苯并 噁嗪 A 中添加 8 克苯并 噁嗪 B 和 8 克苯并 噁嗪 B* (含 25 重量%的硅树脂核 - 壳颗粒)。将该混合物在 130℃ 的烘箱中放置 20 分钟。从烘箱取出后,将其剧烈搅拌,并在溶液仍是热的时候将大约 0.688 克 (0.0023m) SbCl₅ [Aldrich] 加合物与其混合。然后将混合物放置在 90℃ -100℃ 的烘箱中,同时准备用于进行热涂覆的用具和其他溶液。

[0148] 比较例 20

[0149] 将 9 克 (0.03m) SbCl₅ [Aldrich] 滴加到 6.36 克 (0.6m) DEG 中,同时搅拌以制备 DEG*SbF₅ 加合物的五氯化物类似物。然后向 4 克苯并 噁嗪 A 中添加 8 克苯并 噁嗪 B 和 8 克苯并 噁嗪 B* (含 25 重量%的硅树脂核 - 壳颗粒)。将该混合物在 130℃ 的烘箱中放置 20 分钟。从烘箱中取出后,将其剧烈搅拌,然后添加大约 1.18 克 DEG*SbCl₅ 加合物。然后将混合物放置在 90℃ -100℃ 的烘箱中,同时准备用于进行热涂覆的用具和其他溶液。

[0150] 表 1

[0151]

实例编号	苯并噁嗪		DEG*SbF ₅	备注
	A	C	%	
1	90	10	5	
2	80	20	5	
3	75	25	5	
4	70	30	5	
5	67	33	5	
6	60	40	5	
7	50	50	5	DMA 结果请参见图 1
8	40	60	5	
9	33	67	5	
10	30	70	5	
11	25	75	5	
12	20	80	5	室温下柔软并发粘
13	10	90	5	室温下柔软并发粘

[0152] 表 2

[0153]

实例 编号	苯并噁嗪		DEG*SbF ₅	搭接剪切 (平均值+/-标准偏差)	T 剥离 (平均值+/-标准偏差)
	A	B	%		平均值 标准偏差
14	20	80	5	659 +/- 25	0.89 +/- 0.21
15	20	80	5	1370 +/- 64	1.1 +/- 0.27
16	20	80	5	2969 +/- 202	6.4 +/- 1.56
17	100		5	150 +/- 5	0.41 +/- 0.024
18	100		5	2298 +/- 238	3.2 +/- 1.44
C19	20	80	5	2280 +/- 74	1.01 +/- 0.23
C20	20	80	5	2007 +/- 47	0.81 +/- 0.10

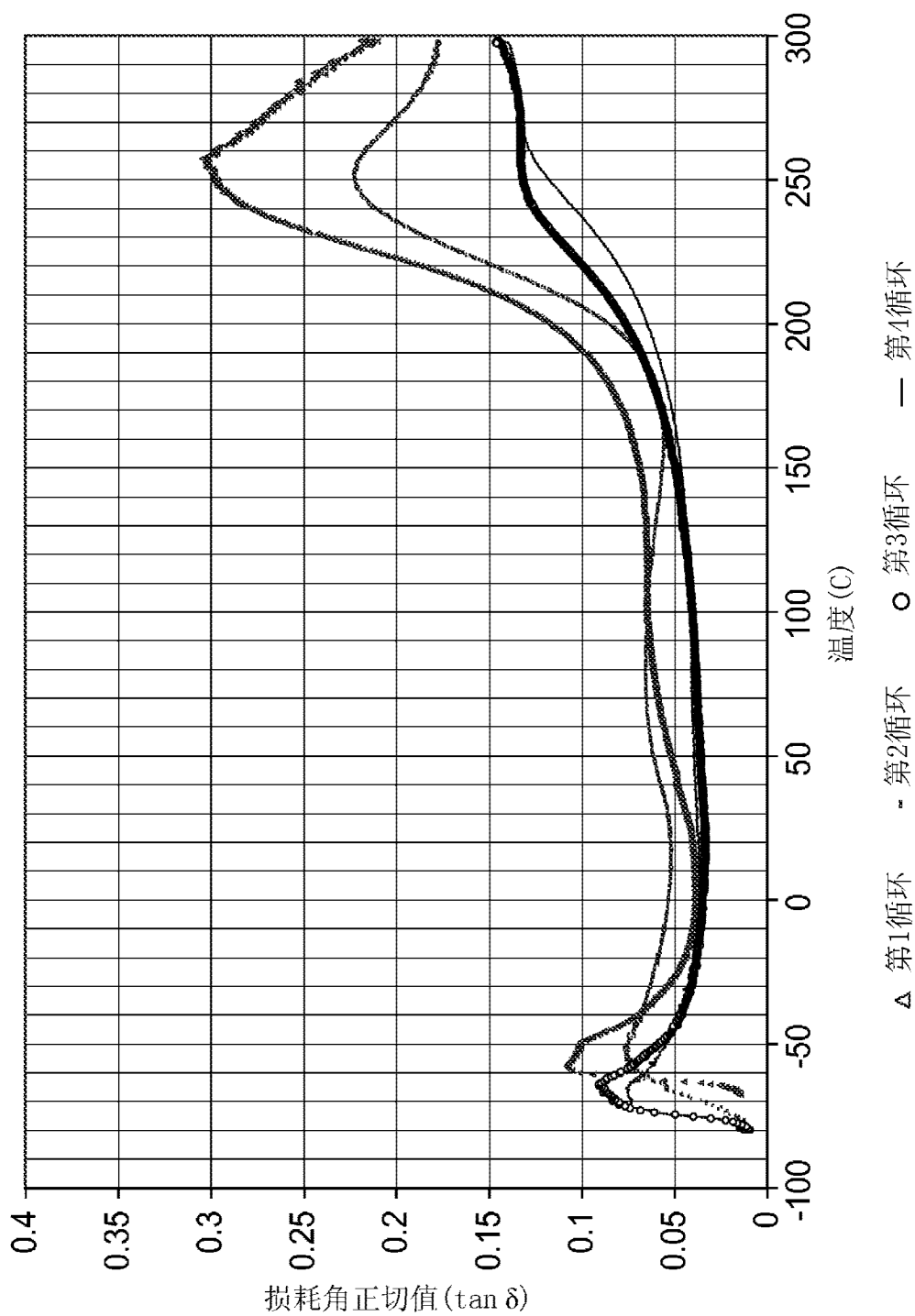


图 1